

0- 768612

На правах рукописи

сер-

ЧЕРКАСОВА ЕЛИЗАВЕТА ВИКТОРОВНА

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТОВ(III) КОМПЛЕКСОВ
ЛАНТАНОИДОВ(III) С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ**

02.00.04 – физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Кемерово – 2008

Работа выполнена на кафедре химии и технологии неорганических веществ Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кузбасский государственный технический университет»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Татарина Эльза Семеновна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Альшулер Генрих Наумович

кандидат химических наук, доцент
Пугачев Валерий Михайлович

Ведущая организация: ГОУ ВПО
«Томский государственный университет»

Защита диссертации состоится 14 марта 2008 г. в 10 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 212.088.03 при ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет» (650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

Автореферат разослан *30 января* 2008 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000442699

Ученый секретарь совета Д 212.088.03,
доктор химических наук, профессор

Е.И. Кагакин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Технологический прогресс невозможен без создания новых поколений функциональных материалов, получаемых на основе синтезированных химических соединений и их композиций. Большие возможности для получения веществ с разнообразными физико-химическими свойствами предоставляют гетеробиметаллические смешаннолигандные координационные соединения. Они используются в качестве молекулярных и ионных предшественников, катализаторов, аналитических реагентов, термочувствительных пигментов.

Для получения полифункциональных материалов интерес представляют гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом. Инертный объемный гекса(изотиоцианато)хромат(III)-анион способен из системы лабильных комплексов в растворе выделить в осадок соединения металлов, амбидентатность тиоцианатной группы предполагает разнообразие структурных типов тиоцианатов.

Выбор ϵ -капролактама в качестве лиганда определяется его доступностью как крупнотоннажного продукта химической промышленности. Вместе с тем, комплексы металлов, в частности, лантаноидов с ϵ -капролактамом весьма немногочисленны, структуры их изучены слабо. Вследствие конформационной и стерической затрудненности практически отсутствуют соединения, в которых координационное окружение иона лантаноида(III) полностью сформировано молекулами ϵ -капролактама. В связи с этим, получение и исследование таких комплексов представляет интерес не только в практическом, но и в теоретическом аспектах.

Работа выполнена на кафедре химии и технологии неорганических веществ ГОУ ВПО «Кузбасский государственный технический университет». Исследования частично проводились по проекту «Термоиндикатор» (договор №3430р/5866 от 18.08.2005), выполняемому в рамках программы «Старт»

Федерального фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Цель работы заключалась в получении и физико-химическом исследовании гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом, установлении закономерностей изменения структур и свойств соединений. При этом решались следующие задачи:

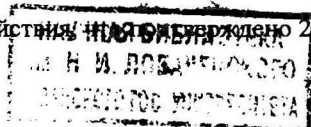
- разработка условий и осуществление синтеза гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом;
- установление состава и строения координационных соединений;
- изучение физико-химических свойств веществ и закономерностей их изменения в зависимости от состава и структуры;
- установление термохромного эффекта в полученных комплексах.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- получены и исследованы гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом и трис(ϵ -капролактамия)гекса(изотиоцианато)хромат(III) три(ϵ -капролактама)сольват;
- впервые определены кристаллические и молекулярные структуры девяти новых комплексов;
- обнаружен обратимый термохромный эффект в полученных соединениях.

Практическая значимость работы:

- установлены общие принципы синтеза гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом;
- рентгеноструктурные характеристики координационных соединений вошли в Кембриджский банк структурных данных (CSDB) и могут быть использованы для кристаллохимического анализа и расчетов, основанных на использовании кристаллоструктурной информации;
- получены 15 соединений, расширяющих ассортимент термочувствительных веществ и диапазон их действия. Работа охвачена 2 патентами РФ;



- результаты исследований использованы в учебном процессе на кафедре химии и технологии неорганических веществ ГУ КузГТУ в дисциплинах «Основы неорганического синтеза» и «Химия координационных соединений».

Положения выносимые на защиту:

- разработка условий синтеза гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом и получение соединений из водных растворов солей лантаноидов(III), $K_3[Cr(NCS)_6]$ и ϵ - $C_6H_{11}NO$;
- результаты исследований координационных соединений методами химического, ИК спектроскопического, рентгенофазового, рентгеноструктурного, кондуктометрического, магнетохимического и дифференциального термического анализов;
- обратимые термохромные эффекты в полученных веществах.

Апробация работы. Основные результаты исследований докладывались на: XVI Международной научно-технической конференции «Реактив-2003» (Уфа, 2003); Российской молодежной научно-практической конференции «Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент» (Томск, 2003); XLII и XLIV Международных научных конференциях «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2004, 2006); I Всероссийской конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2004); IX и X Международных конференциях «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (Кемерово, 2004, 2007); VIII, IX, X Международных научно-практических конференциях «Химия-XXI век» (Кемерово, 2005, 2006, 2007); VII и VIII Всероссийских научно-практических конференциях студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2006, 2007); IV Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2006); Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2006);

Международной научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии в исследованиях молодых ученых» (Астрахань, 2006); Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии» (Самара, 2006); XI Международной научно-практической конференции «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири» (Кемерово, 2006); апрельской научной конференции Кузбасского государственного технического университета (Кемерово, 2007); Общероссийской научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2007); XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 28 работ, в том числе 10 статей, 16 материалов и тезисов докладов, 2 патента РФ. В журналах, рекомендованных ВАК РФ, опубликованы 7 статей.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 148 страницах, состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы (161 наименование) и приложения. Диссертация содержит 68 рисунков и 34 таблицы, включая приложение.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и выбор объектов исследования, сформулированы задачи исследования, изложена структура диссертации.

В первой главе проведен литературный обзор современного состояния химии координационных соединений лантаноидов с ϵ -капролактамом и гекса(изотиоцианато)хромат(III)-ионом. Представлены физико-химические характеристики ϵ -капролактама, а также лигандные свойства ϵ -C₆H₁₁NO и тиоцианат-иона. Показано, что комплексы лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом мало изучены, а во всех немногочисленных известных структурах отмечается разупорядоченность ϵ -капролактамовых лигандов. В Кембриджском банке

структурных данных имеется лишь одно соединение, в котором координационное окружение иона лантаноида(III) составляют только молекулы ϵ -капролактама. Гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом систематически не изучены.

Во второй главе представлены краткие характеристики исходных веществ для синтеза комплексов и физико-химических методов исследований, применявшихся с целью установления состава, строения, физических свойств и структурных характеристик соединений.

Третья глава посвящена разработке условий синтеза, получению и химическому анализу координационных соединений. PCA твердых продуктов взаимодействия $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ с $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (мольное соотношение 1:1) в концентрированном водном растворе показал наличие смеси $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2$ и нового соединения ионного типа $\text{K}[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{NO}_3)][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кристаллографические данные: моноклинная сингония; пр. гр. $P2_1/n$; $Z=4$; $a=12,8759(2)$, $b=13,04549(3)$, $c=17,7848(3)$ Å, $\beta=102,6840(10)^\circ$; $V=2914,43(9)$ Å³. Координационный полиэдр атома лантана представляет собой квадратную антипризму с двумя «шапками» по квадратным граням, координационное окружение атома хрома – практически идеальный октаэдр. В кристаллической упаковке реализуется система водородных связей.

При взаимодействии $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ с избытком $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ в водном растворе при $\text{pH} \leq 3$ образуется бледно-сиреневый мелкокристаллический осадок, имеющий по результатам химического анализа состав $(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 3(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})$. На основании полученных результатов осуществлен синтез гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) смешиванием водных растворов $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ в интервале pH 4-6 с последующим добавлением водного раствора соли лантаноида(III). При этом выпадают бледно-сиреневые мелкокристаллические

осадки (выход 69-75%), состав которых по данным химического анализа соответствует формуле $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$).

В четвертой главе приведены результаты физико-химических исследований соединений. Особенности строения комплексов установлены ИК спектроскопическим методом по смещению основных полос поглощения лигандов. Смещение $\nu(\text{CO})$ карбонильной группы $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ ($1666,7 \text{ см}^{-1}$) в низкочастотную область до $1618,3\text{-}1628,6 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о координации органических лигандов с комплексообразователями через атом кислорода. Значения $\nu(\text{CN})=2082,2\text{-}2092,9$, $\nu(\text{CS})=824,4\text{-}827,1$ и $\delta(\text{NCS})=480,1\text{-}481,9 \text{ см}^{-1}$ характеризуют изотиоцианатную роданидную группу.

Вещества имеют низкую растворимость в воде (табл.1), нерастворимы в *n*-углеводородах, спиртах, ацетоне, хорошо растворимы в ДМСО и ДМФА. Полученные соединения ионного типа, по значениям молярных электропроводностей в ДМФА $(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{NO})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 3(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})$ является электролитом типа 1:3, комплексы Ln^{3+} представляют собой симметричные бинарные электролиты типа 3:3 (табл. 1).

Данные РФА свидетельствуют об изоструктурности или близких структурах соединений одинакового состава. Наблюдается закономерный незначительный сдвиг межплоскостных расстояний в ряду комплексов в соответствии с изменением радиусов ионов Ln^{3+} .

Кристаллические структуры веществ изучены методом РСА монокристаллов, полученных при изотермическом испарении на воздухе разбавленных водных растворов порошков комплексов. Вследствие конформационной гибкости молекулы ϵ -капролактама и, соответственно, сильной тенденции к разупорядочению в кристаллической структуре, в основном, дифракционные эксперименты проведены при низких температурах.

Таблица 1

Свойства соединений состава $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

Соединение Ln	Растворимость в воде $\text{L} \cdot 10^3$, моль/дм^3	Молярная электропроводность, $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	Плотность, кг/м^3		Магнитные моменты $\mu_{\text{эфф}}, \text{М.Б.}$	Температуры начала разложения на воздухе, $^{\circ}\text{C}$
			$(d \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$\rho_{\text{выч}} \cdot 10^{-3}$		
La	7,7	86	1,37	1,423	1,53	334
Ce	7,5	84	1,38		2,14	273
Pr	7,4	102	1,39	1,435	3,80	305
Nd	6,6	95	1,39	1,440	3,80	346
Sm	6,0	105	1,40		1,55	234
Eu	5,7	83	1,38	1,402	4,65	225
Gd	5,2	85	1,42	1,463	8,04	233
Tb	10,6	84	1,44		10,07	225
Dy	11,2	92	1,45		11,20	240
Ho	11,5	87	1,46		11,50	220
Er	12,1	85	1,46	1,467	10,32	220
Tm	12,3	77	1,51		7,76	223
Yb	16,2	88	1,54		4,53	243
Lu	16,4	82	1,56		3,53	235

Комплекс состава $(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{NO})_3 \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 3(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})$ содержит ранее структурно не охарактеризованный катион ϵ -капролактамия. Структура соединения относится к ионному островному типу. Окружение атома хрома представляет собой практически идеальный октаэдр, углы N-Cr-N лежат в интервале $87,5(2)\text{-}92,5(2)^{\circ}$. Кристаллы комплекса триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z=1$, $V=1359,3(2) \text{ \AA}^3$. Параметры элементарной ячейки: $a=11,1784(9)$, $b=11,3196(7)$, $c=12,580(2) \text{ \AA}$, $\alpha=109,347(5)$, $\beta=106,304(5)$, $\gamma=102,025(4)^{\circ}$. Элементарная ячейка содержит три катиона ϵ -капролактамия и три сольватные молекулы $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$, связанных между собой через центр инверсии пространственной группы.

Монокристаллы комплексов $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ имеют сильную тенденцию к двойникованию с образованием сростков. Среди комплексов лантаноидов цериевой группы лучшие кристаллы обнаружены для соединения Nd^{3+} . Комплекс $[\text{Nd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ образует кристаллы триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$. Анион $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ имеет типичное строение с октаэдрической координацией атома хрома. Координационный полиэдр иона неодима(III) представляет собой искаженную квадратную антипризму. Неодим находится в окружении восьми атомов кислорода ϵ -капролактамовых лигандов, которые полностью упорядочены. Длины связей Nd-O находятся в пределах 2,37-2,54 Å. Четыре из восьми NH-групп катионов участвуют во внутримолекулярных водородных связях $\text{NH}\dots\text{O}$, а три из четырех оставшихся – в связях $\text{NH}\dots\text{S}$ с тремя анионами, и, наоборот, каждый анион окружен тремя катионами. Водородные связи формируют цепочную структуру. Строение и нумерация атомов в комплексе Nd^{3+} представлены на рис. 1, упаковка структурных единиц в кристалле – на рис. 2.

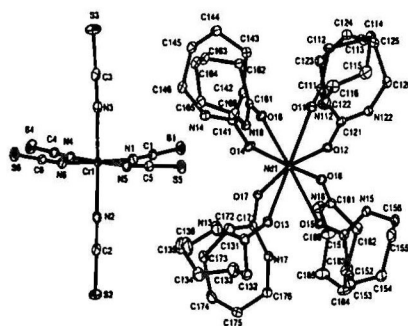


Рис.1. Строение и нумерация атомов в координационном соединении $[\text{Nd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$.

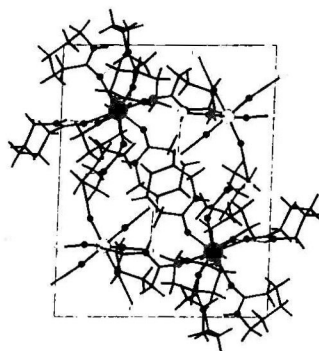


Рис.2. Упаковка структурных единиц в кристалле $[\text{Nd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$.

В изоструктурных комплексах Pr^{3+} , Nd^{3+} и Gd^{3+} наблюдается уменьшение параметров и объемов элементарных ячеек (табл. 2), связанное с изменением радиусов ионов вследствие лантаноидного сжатия. РСА

$[\text{Eu}(\varepsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ при 295(2)К показал, что монокристаллы относятся к тетрагональной сингонии, пр. гр. $I4/m$, $Z=2$, $a=12,2725(6)$, $b=22,9333(19)$ Å, $V=3454,1(4)$ Å³. Анион $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ упорядочен, а катион демонстрирует очень сложную разупорядоченность двух типов: 1) конформационную в ε -капролактаме; 2) позиционную, в которой весь катион $[\text{Eu}(\varepsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8]^{3+}$ как бы развернут вокруг оси 4 порядка на небольшой угол ($\sim 20^\circ$) с наложением двух ориентаций.

Таблица 2

Кристаллографические характеристики комплексов

$[\text{Ln}(\varepsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$, Ln=Pr, Nd, Gd

Формула	$\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{CrN}_{14}\text{PrO}_8\text{S}_6$	$\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{CrN}_{14}\text{NdO}_8\text{S}_6$	$\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{CrN}_{14}\text{GdO}_8\text{S}_6$
Мол. масса, г/моль	1446,65	1449,98	1462,99
Температура, К	90,0(2)	90,0(2)	100,0(2)
Сингония	триклинная	триклинная	триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a, Å	14,2461(5)	14,2438(6)	14,2320(15)
b, Å	14,5785(5)	14,5641(6)	14,4864(17)
c, Å	17,0347(4)	17,0308(7)	17,0006(19)
α , град.	92,4440(10)	92,5180(10)	92,340(4)
β , град.	91,0670(10)	91,0130(10)	91,109(4)
γ , град.	108,6170(10)	108,6020(10)	108,410(4)
V , Å ³	3347,76(18)	3343,3(2)	3320,9(6)
Размеры кристалла, мм.	$0,124 \times 0,061 \times 0,021$	$0,24 \times 0,24 \times 0,15$	$0,091 \times 0,084 \times 0,075$
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,435	1,440	1,463

При охлаждении кристаллов обнаружено раздвоение дифракционных максимумов, исчезающее при повышении температуры. Установлено, что температура обратимого фазового перехода лежит в интервале 240-250 К и сопровождается разориентацией доменов (кристалл обратимо становится двойником). При этом происходит снижение симметрии, предположительно,

до моноклинной. Кристаллы выдерживают 3-4 цикла охлаждения-нагрева без потери качества, после чего дифракционные максимумы окончательно расщепляются. Таким образом, «высокотемпературная» ($T_{\text{комн.}}$) фаза высокосимметрична и разупорядочена, а низкотемпературная – низкосимметрична и, вероятно, упорядочена.

Кристаллы комплекса $[\text{Er}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ при 90,0 К моноклинные, пр. гр. $C2/c$, $Z=12$, параметры элементарной ячейки: $a=39,627(2)$, $b=22,3406(11)$, $c=23,7155(10)$ Å, $\beta=107,687(2)^\circ$, $V=20002,9(16)$ Å³. Соединение ионного типа, в элементарной ячейке находятся два кристаллографически независимых аниона и катиона. Координационное окружение атома хрома в анионе – слабо искаженный октаэдр, координационным полиэдром Er^{3+} для обоих независимых катионов является квадратная антипризма, образованная восемью атомами кислорода ϵ -капролактамовых лигандов. Общий вид структуры комплекса представлен на рис. 3.

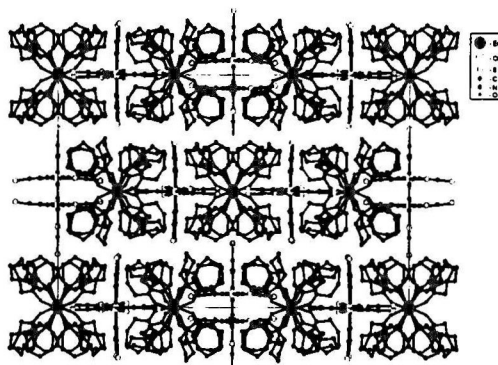


Рис.3. Общий вид структуры $[\text{Er}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$. Атомы водорода не показаны.

Помимо ионных взаимодействий, катионы участвуют во внутримолекулярных ($\text{N-H}\dots\text{O}=\text{C}$) и межмолекулярных с анионами ($\text{NH}\dots\text{S}$) водородных связях. Межмолекулярные контакты связывают комплексные катионы и анионы в трехмерную сетку водородных связей.

Расчетные значения плотностей веществ согласуются с экспериментально определенными величинами (табл. 1), незначительно возрастающими в соответствии с уменьшением радиусов ионов Ln^{3+} . Исключением является плотность комплекса Eu^{3+} , что, по-видимому, связано с отличием его структуры от кристаллических структур соединений других лантаноидов цериевой группы. Плотность $(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{NO})_3\cdot[\text{Cr}(\text{NCS})_6]\cdot 3(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})$, определенная экспериментально, равна $1,28\cdot 10^{-3}$ кг/м³ (расчетная величина $1,322\cdot 10^{-3}$ кг/м³), магнитный момент имеет значение 3,70 М.Б., близкое к «чисто спиновому», из-за наличия в системе трех неспаренных электронов Cr^{3+} . Сильные парамагнитные свойства $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ определяются неспаренными электронами Ln^{3+} и Cr^{3+} . Изменения эффективных магнитных моментов комплексов по ряду РЗЭ (табл.1) имеют тот же характер, что и для ионов Ln^{3+} .

Термическое разложение комплексов изучено при нагревании на воздухе и в инертной атмосфере. Соединение $(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{NO})_3\cdot[\text{Cr}(\text{NCS})_6]\cdot 3(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})$ обратимо изменяет окраску из бледно-сиреневой в темно-зеленую при 85°C, плавится при 115°C, температура начала разложения 120°C. Кривые нагревания $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ в инертной атмосфере и на воздухе имеют сходный характер и однотипны для комплексов разных Ln^{3+} . Соединения не плавятся, устойчивы в атмосфере гелия до 235°C. Вначале происходит разложение катионных частей комплексов с отщеплением молекул $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ (235-352°C), одновременно с этими процессами при температурах выше 300°C начинается разрушение анионов. Разложение веществ практически завершается до 600°C. Температуры начала разложений соединений на воздухе приведены в табл.1. При нагревании веществ до 200-210°C происходит обратимое изменение окраски комплексов из бледно-сиреневой в темно-зеленую, последовательность протекающих про-

цессов термоллиза та же, что и в инертной атмосфере. Интерпретация процессов термоллиза подтверждается ИК спектроскопическими характеристиками твердых продуктов разложения при 100, 300 и 400°C. Методом РФА установлено, что продукты разложения на воздухе комплексов РЗЭ при 1000°C представляют собой смеси Ln_2O_3 и Cr_2O_3 . Масс-спектрометрические исследования показали, что качественный состав продуктов термоллиза в газовой фазе одинаков для комплексов Eu^{3+} и Gd^{3+} .

Пятая глава посвящена обсуждению полученных результатов и установлению влияния условий синтеза на состав и свойства координационных соединений, рассмотрению особенностей кристаллических структур и термохромных свойств комплексов. Выявленные закономерности легли в основу рекомендаций по практическому использованию результатов исследований.

Синтез $[\text{Lu}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ подтверждает возможность получения комплексов другого состава при изменении условий кристаллизации. Длительность кристаллизации из водного раствора привела к наличию сольватных молекул воды и замещению во внутренней координационной сфере катиона четырех молекул $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ на молекулы H_2O , имеющие меньшие размеры и стерически более приемлемые для иона Lu^{3+} с его сравнительно малыми размерами по отношению к другим Ln^{3+} . РСА при 100,0 К показал наличие ионного соединения, кристаллизующегося в триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z=2$, $a=11,9604(3)$, $b=12,3650(3)$, $c=18,3506(5)$ Å, $\alpha=91,3200(10)$, $\beta=108,6640(10)$, $\gamma=112,4460(10)^\circ$, $V=2343,45(10)$ Å³. Координационный полиэдр Lu^{3+} – искаженная квадратная антипризма, в вершинах которой находятся атомы кислорода $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ и H_2O , причем все ϵ -капролактамовые лиганды упорядочены. В катионах между лигандами обнаружены слабые внутримолекулярные водородные связи $\text{NH}\dots\text{O}(\text{H}_2)$. Координационное окружение Cr^{3+} – слабо искаженный октаэдр. Комплекс имеет физико-химические характеристики, отличные от $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$. По-

видимому, при изменении условий синтеза, могут быть получены и другие комплексы, содержащие те же фрагменты в своем составе.

РСА монокристаллов $[\text{La}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ показал, что соединение изоструктурно комплексам Pr^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} (триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$), что очень характерно для лантаноидов цериевой группы.

Несмотря на различную симметрию, кристаллические упаковки соединений Nd^{3+} и Er^{3+} подобны NaCl (рис.4).

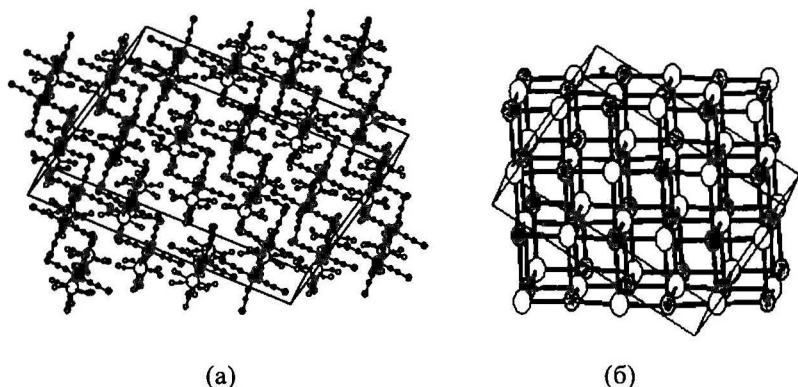


Рис. 4. Кристаллическая упаковка в соединении $[\text{Er}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (вид вдоль оси b), капролактамовые кольца опущены (а) и мотив упаковки (б). Тонкие линии показывают края ячейки.

Инертный комплексный анион $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ во всех соединениях сохраняет форму слабо искаженного октаэдра. Поэтому различия в структурных типах обусловлены изменениями форм комплексных катионов, связанных с конформационной гибкостью и стерической затрудненностью семи-членных циклов молекул ϵ -капролактама, приводящих к изменению взаимной упаковки катионов и анионов. Координационное окружение Ln^{3+} полностью сформировано молекулами $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$. Молекулярные структуры всех комплексов ионного типа. Метод РФА оказался неинформативным, так как порошкограммы комплексов очень близки между собой даже в области малых углов, что делает фазовую идентификацию практически невозможной.

Установлено, что для исследуемых соединений характерен обратимый

термохромизм с изменением окраски из бледно-сиреневой в темно-зеленую при 85°C для комплекса $(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{NO})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 3(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})$, в интервале температур 200-210°C для соединений $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$. Обратимое изменение окраски, по-видимому, объясняется структурными изменениями в кристаллах комплексов при нагревании вследствие сильной тенденции к разупорядоченности ϵ -капролактамовых фрагментов.

Свойства веществ позволяют рекомендовать их к использованию в качестве обратимых термохимических индикаторов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны условия синтеза и получены в кристаллическом состоянии соединения составов $(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{NO})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 3(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})$; $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$, где $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$; $[\text{Lu}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.
2. ИК спектроскопическим методом установлен тип координации ϵ -капролактама и роданид-иона. Во всех соединениях органический лиганд координируется с комплексообразователями посредством атома кислорода карбонильной группы, роданидный лиганд является изотиоцианатным.
3. Исследованы кристаллические продукты реакции $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ с $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ в водном растворе. Методом PCA обнаружен новый комплекс состава $\text{K}[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{NO}_3)] [\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующийся в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/n$.
4. Определены кристаллические и молекулярные структуры координационных соединений. Кристаллы трис(ϵ -капролактама)гекса(изотиоцианато)хромата(III) три(ϵ -капролактама)сольвата относятся к триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$. Комплексы составов $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ кристаллизуются в различных структурных типах. Соединения $\text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$,

Nd^{3+} , Gd^{3+} изоструктурны, кристаллизуются в триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$. Кристаллы комплекса Eu^{3+} имеют тетрагональную сингонию, пр. гр. $I4/m$, Соединение Er^{3+} кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $C2/c$. Несмотря на различную симметрию, кристаллические упаковки комплексов подобны NaCl . Кристаллы $[\text{Lu}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$. Молекулярные структуры всех комплексов ионного типа.

5. Изучены изменения растворимости в воде, плотности и эффективных магнитных моментов комплексов в зависимости от строения ионов лантаноидов. Соединения $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ в растворах являются электролитами типа 3:3.
6. Установлена устойчивость комплексов $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ при нагревании в инертной атмосфере до 235°C , на воздухе – до 220°C . Обнаружено обратимое изменение окраски соединений в интервале $200\text{--}210^\circ\text{C}$. Комплекс $(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{NO})_3 \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 3(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})$ изменяет цвет при 85°C . Свойства веществ позволяют рекомендовать их к использованию в качестве термочувствительных материалов.

Основные материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Черкасова Е.В. Синтез и исследование изотиоцианатных комплексов хрома(III) с внешнесферной координацией органических катионов// Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент: Матер. Российск. молодежной научно-практ. конф. -Томск. -2003. -С. 76-78.
2. Каткова О.В. Синтез и исследование роданидных комплексов переходных металлов с различной координацией органических катионов/ О.В.Каткова, Е.В. Цалко, **Е.В. Черкасова**, Т.В. Уткина // Студент и научно-технич. прогресс: Матер. XLII Междунар. научн. студ. конф. -Новосибирск. -2004. -С. 126-127

3. Цалко Е.В. Синтез и физико-химическое исследование новых изотиоцианатных комплексов металлов с органическими лигандами/ Е.В.Цалко, О.В.Каткова, **Е.В. Черкасова** // Перспективы развития фундамент. наук: Матер. I Всероссийск. конф. студ и молод. ученых -Томск, -2004. -С.85-86
4. Черкасова Т.Г. Жестко-мягкие взаимодействия и строение координационных соединений/ Т.Г. Черкасова, Э.С. Татаринаова, К.В. Мезенцев, **Е.В. Черкасова**, И.П. Горюнова// Вестник ЗСО РАЕН. -2005. -Вып.7. -С.83-86
5. Черкасова Е.В. Синтез и исследование изотиоцианатохроматов(III) комплексов редкоземельных элементов цериевой группы с ϵ -капролактамом/ Е.В. Черкасова, Э.С. Татаринаова.// Химия –XXI век: новые технологии, новые продукты: Труды VIII междунаро. научно-практ. конф. -Кемерово. -2005. -С.160-161
6. Cherkasova E.V. Synthesis and crystal structure of octa(ϵ -caprolactam) neodymium(III) hexa(isothiocyanate)chromate(III)/ E.V Cherkasova., A.V. Virovets, E.V. Peresypkina, N.V. Podberezskaya, T.G. Cherkasova //Inorg. Chem. Commun. -2006. -V.9. -N. 1. -P.4-6
7. Черкасова Е.В. Физико-химические свойства комплекса $(C_6H_{12}NO)_3[Cr(NCS)_6] \cdot 3(C_6H_{11}NO)$ / Е.В. Черкасова, Э.С. Татаринаова, Т.Г. Черкасова// Вестник Кузбасс. гос. технич. ун-та. -2006. -№2. -С.90-91
8. Черкасова Е.В. Получение и исследование новых полиядерных разнолигандных комплексов/ Е.В. Черкасова, Ю.А. Михайленко, Е.Г. Гумбрис// Студент и научно-технический прогресс: Матер. XLIV междунар. науч. студ. конф. -Новосибирск. -2006. -С.117
9. Черкасова Т.Г. Синтез комплексных соединений 3d-металлов и лантаноидов с органическими и неорганическими лигандами/ Т.Г. Черкасова, Э.С. Татаринаова, Е.А. Герасимова, **Е.В. Черкасова**, Т.В. Уткина, Ю.А. Михайленко, Е.Г. Гумбрис//Вестник ЗСО РАЕН. -2006. -Вып. 8. -С.111-113
10. Черкасова Е.В. Гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов цериевой группы с ϵ -капролактамом/ Е.В. Черкасова, Э.С. Татаринаова

- ва, Т.Г. Черкасова, Б.Г. Трясунов// Изв. вузов. Химия и хим. технология. -2006. -Т.49. -№5. -С.11-13
11. Черкасова Е.В. Получение и свойства трис(ε-капролактамия) гексаизотиоцианатохромата(III) три(капролактама)сольвата// Химия и хим. технология в XXI веке: Тез. докл. VII Всеросс. науч.-практ. конф. студ. и аспирантов. -Томск. -2006. -С.54-55
 12. Черкасова Е.В. Кристаллические структуры и свойства гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов некоторых лантаноидов(III) с ε-капролактамом// Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты: Труды IX Междунар. научно-практ. конф. -Кемерово. -2006. -С.191-192
 13. Черкасова Е.В. Синтез и кристаллическая структура трис(ε-капролактамия)гексаизотиоцианатохромата(III) три(капролактама)сольвата (C₆H₁₂NO)₃[Cr(NCS)₆]·3C₆H₁₁NO/ Е.В. Черкасова, А.В. Вировец, Е.В. Пересыпкина, Т.Г. Черкасова, Э.С. Татаринова// Журн. неорганич. химии. -2006. -Т.51. -№4. -С.609-614
 14. Черкасова Е.В. Синтез и ИК спектроскопическое исследование гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с ε-капролактамом/ Е.В. Черкасова, Э.С. Татаринова, Т.Г. Черкасова // Вестник Кузбасс. гос. технич. ун-та. -2006. -№3. -С.105-107
 15. Черкасова Е.В. Гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов редкоземельных элементов с ε-капролактамом/ Е.В. Черкасова, Э.С. Татаринова, Т.Г. Черкасова// Ползуновский вестник. -2006. -№2-1. -С.20-22
 16. Черкасова Е.В. Кристаллические структуры гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов неодима(III), гадолиния(III) и лютеция(III) с ε-капролактамом/ Е.В. Черкасова, А.В. Вировец, Е.В. Пересыпкина, Н.В. Подберезская, Т.Г. Черкасова// Тез. докл. IV национ. кристаллохим. конф. -Черноголовка, -2006. -С.185
 17. Черкасова Т.Г. Смешаннолигандные полиядерные комплексы металлов с ионной кристаллической структурой/ Т.Г. Черкасова, **Е.В. Черкасова**,

- Ю.А. Михайленко, Е.Г. Гумбрис// Химия, хим. технология и биотехнол. на рубеже тысячелетий: Матер. Междунар. научн. конф. -Томск. -2006. -Т.1. -С.157-158
18. Черкасова Е.В. ИК спектроскопическое исследование смешаннолигандных полиядерных комплексов/ Е.В. Черкасова, Ю.А. Михайленко, Е.Г. Гумбрис, И.В. Исакова// Фундамент. и прикладные проблемы соврем. химии в исследованиях молодых ученых: Матер. Междунар. научн. конф. -Астрахань. -2006. -С.109-110
 19. Черкасова Е.В. Новые полиядерные разнолигандные комплексы металлов/ Е.В. Черкасова, Ю.А. Михайленко, Е.Г. Гумбрис, Т.Г. Черкасова // Наукоемкие хим. технологии – 2006 (High-Tech in Chem. Engineering – 2006): Тез. докл. XI Междунар. научно-техн. конф. -Самара. -2006. -С.227-228.
 20. Черкасова Т.Г. Термочувствительные материалы на основе тиоцианатных комплексов переходных металлов/ Т.Г. Черкасова, К.В. Мезенцев, Э.С. Татаринова, **Е.В. Черкасова**, Е.Г. Гумбрис //Природ. и интеллект. ресурсы Сибири (Сибресурс 2006): Матер. XI Междунар. научно-практ. конф. -Кемерово. -2006. -С.117-119.
 21. Черкасова Е.В. Физико-химическое исследование гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов редкоземельных элементов(III) с ϵ -капролактамом/ Е.В. Черкасова, Н.Н. Чурилова, Э.С. Татаринова, Т.Г. Черкасова// Вестн. Кузбасс. гос. технич. ун-та. -2006. -№6.2. -С.98-99.
 22. Черкасова Е.В. Обратимый хромсодержащий термоиндикатор/ Е.В. Черкасова, Т.Г. Черкасова, Э.С. Татаринова // Патент РФ №2290648 от 27.12.2006. Бюл. №36.
 23. Черкасова Е.В. Обратимые биметаллические термоиндикаторы/ Е.В. Черкасова, Т.Г. Черкасова, Э.С. Татаринова// Патент РФ №2301974 от 27.06.2007. Бюл. №18.
 24. Черкасова Е.В. Синтез и кристаллическая структура гекса(изотиоцианато)хромата(III) окта(ϵ -капролактама) эрбия(III)// Химия и химическая

технология в XXI веке: Тез. докл. VIII Всеросс. научно-практ. конф. студ. и аспирантов. -Томск. -2007. -С.54-55

25. Черкасова Е.В. Рентгеноструктурный анализ и свойства гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов неодима(III) и празеодима(III) с ϵ -капролактамом/ Е.В. Черкасова, Э.С. Татарина, Т.Г. Черкасова// Полифункц. хим. матер. и технологии: Матер. общеросс. с междунар. участием науч. конф. -Томск. -2007. -Т.1. -С.283-285.
26. Черкасова Е.В. Свойства гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом//Химия – XXI век: новые техн., новые продукты: Труды X Междунар. научно-практ. конф. -Кемерово. -2007. -С.163-164.
27. Черкасова Т.Г. Биметаллические тиоцианатные комплексы – основа для получения полифункциональных материалов/ Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина, К.В. Мезенцев, **Е.В. Черкасова**, Е.Г. Гумбрис// Тез. докл. Менделеевского съезда по общ. и прикл. химии. -Москва. -2007. -Т.2. -С.599.
28. Cherkasova E.V. Octakis(ϵ -caprolactam-kO) erbium(III) hexaisothiocyanatochromate(III)// E.V. Cherkasova, A.V. Virovets, E.V. Peresyphkina, N.V. Podberezskaya, T.G. Cherkasova //Acta Crystallogr. Sect. C.: Cryst. Struct. Comm. -2007. V. 63. -P.m195-m198.

ЛР № 0203313 от 23.12.96.

Подписано в печать .Формат 60х84/16

Бумага офсетная. Уч.-изд.л. 1,2. отпечатано на
ризографе. Тираж 100 экз. Заказ 38

Кузбасский государственный технический университет
650026, Кемерово, ул. Весенняя, 28

Типография Кузбасского государственного технического
университета

650099, Кемерово, ул. Д.Бедного 4А.

16.2